

## $V_2Ga_5$ 的 晶 体 结 构\*

陸 学 善 梁 敬 魁  
(中 国 科 学 院)

### 提 要

本文利用单晶与粉末衍射方法测定了  $V_2Ga_5$  的晶体结构。 $V_2Ga_5$  属四方晶系,其单相区约为  $VGa_2-V_2Ga_5$ 。在  $18^\circ C$  的点阵常数是  $a = 8.9540 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.6892 \text{ \AA}$ 。每个晶胞含有二个化学式量,空间群为  $D_{4h}^{19} - P4/mbm$ 。V 原子与 Ga 原子分别占据在  $4(h)$  与  $8(i)$ ,  $2(d)$  的等效位置上。参数为:  $x_h = 0.180$  与  $x_i = 0.070$ ,  $y_i = 0.210$ 。

### 一、引 言

关于 V-Ga 二元合金系的研究过去进行得很少。Matthias, Wood 等<sup>[1,2]</sup>曾对金属互化物  $V_3Ga$  作过探讨,确定  $V_3Ga$  具有  $\beta$ -W 型结构,点阵常数为  $4.816 \text{ \AA}$ 。

$V_3Ga$  是迄今为止人们所知道的超导温度转变点较高 ( $16.5^\circ K$ )、且性能最好的硬超导化合物之一,因而有必要对 V-Ga 二元系进行系统的研究。本文仅论述在富 Ga 的一端,由包晶反应所形成的另一金属互化物  $V_2Ga_5$  的晶体结构。

### 二、实 验 部 分

配制合金所用的材料是纯度高于 99.99% 的光谱纯 V 与纯度高于 99.9% 的国产纯 Ga。合金系用纯  $Al_2O_3$  坩埚,外加光谱纯石墨套作加热器,在真空高频感应电炉中熔制。当配料成分的 Ga 含量高于 75 at.% 时,熔融冷却后均可观察到在以 Ga 为基体的表面上生成四方长柱状单晶体。这些单晶体总是和 Ga 粘在一起,难以完全分离以获得足够数量的单相合金来进行化学分析与密度测定。因而我们配制了一系列 Ga 含量低于 75 at.% 的合金。

由于 V, Ga 的熔点相差悬殊 (V 的熔点为  $1910^\circ C$ , 而 Ga 的熔点仅为  $29.8^\circ C$ ), 且合金在熔制过程中飞溅、蒸发现象相当严重,因此,试品的成分必须靠化学分析来确定。

对于 V 的分析,溶解以后先使成  $V^{+5}$ , 然后用标准二价铁溶液进行氧化还原滴定,以苯代邻氨基苯甲酸为指示剂。对于 Ga 的分析,先用抗坏血酸将 V 还原,在  $6N$  HCl 中用醋酸丁酯萃取 Ga, 然后将 Ga 反萃取于水溶液中,于 pH2 左右以 EDTA 滴定,以二甲酚橙为指示剂。

合金在  $850^\circ C$  经一个月的均匀化处理,铸成粉末,让粉末试品通过 325 目筛网,然后封在抽空的耐高温玻璃管中,在  $500^\circ C$  熟炼二个月,再以每小时下降  $3-5^\circ C$  的速度缓

\* 1964 年 6 月 9 日收到。

冷至室温。

单晶体用 Unicam 迴摆照相机摄取了一系列迴摆照相，迴摆軸沿着晶体的柱軸方向以及沿着柱面而垂直于柱軸方向。照相时所用輻射是  $\text{CuK}_\alpha$ 。

从迴摆照相中可以看出：当沿柱軸迴摆时，每隔  $\pi/2$  衍射花样重复一次。这说明柱軸方向是四重軸方向，从而确定了該晶体属四方晶系。我們从迴摆照相的层距初步测定了該晶体的点陣常数，并标定了所有衍射斑的指数。很有趣地指出： $C$  軸方向是长柱方向，但沿  $C$  軸的点陣間隔最小。柱面不是(100)面，而是(110)面。

粉末試品是用实验室自制的、直径为 19 cm 的精密型德拜、謝乐照相机照相的。所用輻射为  $\text{CuK}_\alpha$ ，这样可以获得足够多的衍射綫与适当的分辨本领。由于 V 对  $\text{CuK}_\alpha$  的质量吸收系数较大，因而在高角度的衍射綫略欠清晰。

德拜、謝乐照相的結果指明：成分大約在  $\text{VGa}_2\text{—V}_2\text{Ga}_5$  的广泛范围内，室温的平衡态皆为单相，衍射綫都可用从单晶体所获得的指数得到解释。

我們选用了其中的一个合金进行結構分析。这个合金的成分經化学分析为含 Ga 67.56 at. %，含 V 32.44 at. %。用比重瓶法所测得的密度是  $6.96 \text{ gm/cm}^3$ 。

結構分析工作主要是依据粉末照相来进行的。用 Hilger X 射綫照相显微光度計測量了衍射綫的相对強度。衍射強度和照相密度的关系均經過印在同一照相底片上的連續強度标所校正。由于高角度的背底較深，因此仅測量了  $\theta < 42^\circ$  各衍射綫的強度，高角度衍射綫的強度仅作了視測估計。

### 三、晶胞大小、晶胞原子数与空間羣

我們精确地測量了試品的点陣常数。首先，根据指数为  $hk0$  的衍射綫，用图解外推与反复应用图解求流移常数的方法，求得了精确的  $a$  值与偏心流移常数  $D$  及吸收流移常数  $E$ 。然后从  $\sin^2\theta$  的观察值中消去偏心誤差  $D \sin^2 2\theta$  和吸收誤差  $\frac{1}{2} E \left( \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\sin \theta} \right) \sin^2 2\theta$ ，从而得到  $\sin^2\theta$  的校正值。最后，选用  $l > h, k$  的  $(hkl)$  衍射綫来计算  $C$  的加权平均值。

67.56 at. % Ga 的合金在  $18^\circ\text{C}$  的点陣常数确定为

$$a = 8.9540 \text{ \AA}, c = 2.6892 \text{ \AA}, c/a = 0.3003.$$

計算时所用的波长是

$$\text{CuK}_{\alpha_1} = 1.54051 \text{ \AA}, \text{CuK}_{\alpha_2} = 1.54433 \text{ \AA}, \text{CuK}_{\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}.$$

根据点陣常数計算出来的  $\sin^2\theta_{\text{calc}}$  值与观察校正值  $\sin^2\theta_{\text{obs}}$  的比較見表 1。

根据該合金的化学成分、密度与点陣常数，可以确定每个晶胞含有 14.2~14 个原子，即每个晶胞統計地含有 9.46 个 Ga 原子与 4.54 个 V 原子。

从表 1 所列的衍射綫以及在迴摆照相中所出現的衍射斑可以发现：該晶体属初基点陣。对于指数为  $(h0l)$  的晶面，只出現  $h = 2n$  的反射。根据这个消光規律，該晶体的空間羣应属于

$$C_{4v}^2\text{—}P 4bm, D_{2d}^2\text{—}P \bar{4}b2, D_{4h}^2\text{—}P 4/mbm$$

三种空間羣之一。在这三种空間羣中，只有  $D_{4h}^2$  具有对称中心。基于合金結構一般对称

表 1

$h$	$k$	$l$	辐 射	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
1	1	0	Cu $K_{\alpha}$	.01482		1.0	
2	0	0	"	.02965		1.3	
2	1	0	"	.03706		0	
2	2	0	"	.05930	.05887	1.5	<i>vf</i>
3	1	0	"	.07412	.07410	15.5	23.4
0	0	1	"	.08218	.08216	19.9	18.3
3	2	0	"	.09636	.09631	18.9	22.4
1	1	1	"	.09700		0.2	
2	0	1	"	.11182	.11188	13.2	13.9
4	0	0	"	.11860		5.3	
2	1	1	"	.11924	.11917	51.7	49.2
4	1	0	"	.12601	.12606	85.2	100.0
3	3	0	"	.13342	.13345	25.3	38.3
2	2	1	"	.14147	.14157	17.1	18.1
4	2	0	"	.14825	.14825	22.7	18.5
3	1	1	"	.15630	.15649	68.8	69.4
3	2	1	"	.17853	.17876	43.9	34.7
4	3	0	"	.18531		1.1	
5	1	0	"	.19272		0.5	
4	0	1	"	.20077	.20093	14.1	14.2
4	1	1	"	.20818	.20843	10.4	10.5
5	2	0	"	.21496	.21554	0.6	<i>vf</i>
3	3	1	"	.21560		0.1	
4	2	1	"	.23042	.23050	21.1	14.3
4	4	0	"	.23719		0.5	
5	3	0	"	.25202	.25194	6.7	7.8
6	0	0	"	.26684	.26699	0.4	<i>vf</i>
4	3	1	"	.26748		2.0	
6	1	0	"	.27425		0	
5	1	1	"	.27489	.27493	4.8	5.4
6	2	0	"	.29649	.29673	5.9	20.3
5	2	1	"	.29713		5.0	
5	4	0	"	.30390	.30416	2.6	<i>vf</i>
4	4	1	"	.31937		0.9	
0	0	2	"	.32870	.32875	22.6	19.6
6	3	0	"	.33355	.33355	12.3	18.0
5	3	1	"	.33419		3.9	
1	1	2	"	.34352		0.3	
6	0	1	"	.34902	.34886	10.1	<i>f</i>
6	1	1	"	.35643	.35637	6.8	<i>f</i>
2	0	2	"	.35835		0.5	
2	1	2	"	.36576		0	
7	1	0	Cu $K_{\alpha_1}$	.37001	.37005	18.8	34.5
5	5	0	"	.37001		16.5	
6	2	1	"	.37805	.37823	38.5	35.5

续 表 1

$h$ $k$ $l$	辐 射	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
6 4 0	Cu $K_{\alpha_1}$	.38481		0.1	
5 4 1	"	.38545	.38558	28.7	28.7
2 2 2	"	.38736		0.6	
7 2 0	"	.39221		1.7	
3 1 2	"	.40216	.40277	6.7	7.0
6 3 1	"	.41505	.41526	24.9	26.9
3 2 2	"	.42436	.42516	9.3	9.4
7 3 0	"	.42921		0.9	
4 0 2	"	.44656		2.9	
6 5 0	"	.45141		1.1	
7 1 1	"	.45205	.45212	31.7	31.0
5 5 1	"	.45205		6.9	
4 1 2	"	.45396	.45450	46.9	45.9
3 3 2	"	.46137	.46182	14.3	14.4
6 4 1	"	.46685		0.3	
8 0 0	"	.47361	.47380	7.1	<i>w</i>
7 2 1	"	.47425		5.9	
4 2 2	"	.47617	.47618	13.4	<i>w</i>
8 1 0	"	.48101	.48101	0.3	<i>f</i>
7 4 0	"	.48101		5.7	
8 2 0	"	.50321	.50267	12.2	<i>w</i>
7 3 1	"	.51125		0	
4 3 2	"	.51317		0.1	
5 1 2	"	.52057		0	
6 6 0	"	.53281	.53313	3.8	<i>w</i>
6 5 1	"	.53345		8.0	
8 3 0	"	.54021	.54040	7.5	<i>w</i>
5 2 2	"	.54277		0.5	
7 5 0	"	.54761	.54801	3.5	<i>f</i>
8 0 1	"	.55565		0.1	
8 1 1	"	.56305	.56305	0.9	
7 4 1	"	.56305		3.0	
4 4 2	"	.56497		0.5	
5 3 2	"	.57977	.57892	9.3	<i>f</i>
8 2 1	"	.58525		3.1	
8 4 0	"	.59201		0.2	
6 0 2	"	.59457		0.4	
6 1 2	"	.60197		0.1	
9 1 0	"	.60681		0.4	
6 6 1	"	.61485		0	
8 3 1	"	.62225	.62266	11.1	<i>w</i>
6 2 2	"	.62417		5.9	
9 2 0	"	.62901	.62901	0.4	
7 6 0	"	.62901		0.6	

续表 1

$h$	$k$	$l$	辐 射	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
7	5	1	Cu $K_{\alpha_1}$	.62965	.62954	8.2	<i>f</i>
5	4	2	"	.63157		2.6	
8	5	0	"	.65861		3.2	
6	3	2	"	.66117	.66072	15.0	<i>w</i>
9	3	0	"	.66601		1.5	
8	4	1	"	.67405		0	
9	1	1	"	.68885		0	
7	1	2	"	.69817	.69781	26.6	<i>m</i>
5	5	2	"	.69817		23.6	
9	2	1	"	.71105		3.4	
7	6	1	"	.71105		1.8	
6	4	2	"	.71297		0.1	
9	4	0	"	.71781	.71842	2.5	<i>f</i>
7	2	2	"	.72037		5.8	
7	7	0	"	.72521	.72438	6.4	<i>f</i>
0	0	3	"	.73837		3.8	
8	6	0	"	.74001		0.3	
10	0	0	"	.74001		6.1	
8	5	1	"	.74065		2.1	
10	1	0	"	.74741	.74745	1.2	<i>vf</i>
9	3	1	"	.74805		3.9	
1	1	3	"	.75317		0.1	
7	3	2	"	.75737		0	
2	0	3	"	.76797	.76870	3.5	<i>w</i>
10	2	0	"	.76962		7.2	
2	1	3	"	.77537	.77746	14.1	<i>w</i>
6	5	2	"	.77957		2.1	
9	5	0	"	.78442		7.4	
2	2	3	"	.79757		5.5	
9	4	1	"	.79986	.80089	39.0	<i>m</i>
8	0	2	"	.80177		15.9	
10	3	0	"	.80662		0	
7	7	1	"	.80726	.80853	13.3	<i>w</i>
8	1	2	"	.80917		0.7	
7	4	2	"	.80917		13.5	
3	1	3	"	.81237	.81276	24.4	<i>w</i>
8	6	1	"	.82206	.82213	39.8	<i>w</i> <sup>+</sup>
10	0	1	"	.82206		3.6	
10	1	1	"	.82946	.82933	46.4	<i>m</i>
8	2	2	"	.83137		31.0	
3	2	3	"	.83457	.83445	18.6	<i>f</i>
8	7	0	"	.83622		0.7	
10	2	1	"	.85166	.85145	29.6	<i>w</i>
4	0	3	"	.85677		7.3	
10	4	0	"	.85842		0.1	

续表 1

$h$	$k$	$l$	辐 射	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	$I_{\text{obs.}}$
6	6	2	Cu $K_{\alpha_1}$	.86097	.86055	11.3	$f$
4	1	3	"	.86417	.86495	5.0	$m^-$
9	6	0	"	.86582		3.5	
9	5	1	"	.86646		65.3	
8	3	2	"	.86837		22.3	
3	3	3	"	.87157		0	
7	5	2	"	.87577	.87529	10.8	$f$
4	2	3	"	.88637	.88642	13.4	$f$
10	3	1	"	.88866		1.6	
11	1	0	"	.90282	.90172	11.7	$f$
8	7	1	"	.91826		1.6	
8	4	2	"	.92017		1.0	
4	3	3	"	.92337	.92391	1.9	$f$
11	2	0	"	.92502		16.5	
10	5	0	"	.92502		0.3	
5	1	3	"	.93077		5.2	
9	1	2	"	.93497		1.6	
10	4	1	"	.94046		1.2	
8	8	0	"	.94722	.94669	24.9	$f$
9	6	1	"	.94786		0.5	
5	2	3	"	.95297		6.7	
9	2	2	"	.95717		2.4	
7	6	2	"	.95717		3.8	
11	3	0	"	.96202		3.2	
9	7	0	"	.96202		2.3	
4	4	3	"	.97517		1.4	

视测强度说明:  $m$ —中,  $w$ —弱,  $f$ —微,  $vf$ —甚微.

性都较高这一普遍情况,我们将先根据空间群  $D_{4h}^2$  来探讨晶体内部的原子分布情形.

无论属哪一种空间群,等效位置的数目只能是 2 的倍数,因此,该合金相的理想化合式应该是  $V_4 Ga_{10}$  ( $=V_2 Ga_5$ ).

#### 四、原子分布

不难看到,由于晶胞内只有 14 个原子,所以无论 Ga 原子或 V 原子都不可能占据 16 ( $l$ ) 的一般位置. 14 个原子的分布,一共有下列六种组合:

- A. (8) + (4) + (2),
- B. (8) + (2) + (2) + (2),
- C. (4) + (4) + (4) + (2),
- D. (4) + (4) + (2) + (2) + (2),
- E. (4) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2),
- F. (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2) + (2).

$D_{4h}^2$  空间群只有四组不带参数的(2)位置,因此组合 E 和组合 F 显然是不可能的。

有一个重要的事实决定着这个晶体的结构。V 和 Ga 的原子半径都约等于  $1.35 \text{ \AA}$ , 而  $c$  轴的长度却只有  $2.6892 \text{ \AA}$ 。这就是说,在  $c$  的方向只能容纳一个原子;换句话说,在一个晶胞内只能有一层共面原子层或略带折褶的原子层。因此,在  $D_{4h}^2$  的等效位置内,  $2(a)$  和  $2(b)$  不能同时存在,  $2(c)$  和  $2(d)$  也不能同时存在。从此可以得出结论,包含三个(2)位置的组合 B 和组合 D 都不能成立。

组合 C 包含三个(4)位置。在  $D_{4h}^2$  的(4)位置中,由于在  $c$  的方向只能容纳一个原子,因此  $4(f)$  和  $4(e)$  都不可能成立。我们只能有  $4(h) + 4(h) + 4(g)$  或  $4(h) + 4(g) + 4(g)$ 。但这就意味着在晶胞的  $\{220\}$  平面要容纳 12 个原子,从堆积的观点来考虑,这显然是不可能的。因此组合 C 也不能成立。

留下来的只有组合 A 了。Ga 原子占据着一组(8)位置和一组(2)位置,而 V 原子占据着一组(4)位置。由于在  $c$  的方向只能容纳一个原子这个同一原因,这组(8)位置不可能是  $8(k)$ 。换句话说,8 个 Ga 原子和 4 个 V 原子只能分布在下列位置上:

$$8(i) + 4(h),$$

$$8(j) + 4(g).$$

这两种等效位置的组合实际上是等同的,只要沿  $c$  轴位移  $c/2$ ,二者就完全重合。我们将选用第一种组合。

其次是其他两个 Ga 原子的位置问题。这两个 Ga 原子究竟处在  $2(a)$ ,  $2(b)$ ,  $2(c)$ , 或  $2(d)$  的哪一组等效位置上呢? 根据原子半径的大小,不难证明,这两个 Ga 原子不可能处在  $2(a)$  或  $2(c)$  上,而只能处在  $2(b)$  或  $2(d)$  上。

究竟是  $2(b)$  或  $2(d)$  的问题只能靠衍射强度来决定。

很明显,  $(00l)$  的衍射强度只取决于  $z$  值,与  $x_i, y_i, x_h$  的参数无关。在(2)位置上的原子,其结构振幅为  $F(2) = 2f \cos 2\pi lz$ 。如  $z = 0$ ,  $F(2)$  与  $l$  无关。而如  $z = 1/2$ , 则对于  $l = 2n$  与  $l = 2n + 1$  的衍射线,其结构振幅的符号正相反。因此,只要测量了  $(00l)$  衍射线的相对强度,就可以毫无困难地确定  $V_2Ga_5$  的原子分布。

表 2 是  $(00l)$  衍射线结构振幅的计算值与观察值的比较。

表 2

$00l$	$F(8i)$	$F(4h)$	$F(2b)$	$F(2d)$	$\Sigma F_I$	$\Sigma F_{II}$	$F_{obs.}$
001	180.64	-71.36	-45.16	45.16	64.12	154.44	185.09
002	130.56	51.92	32.64	32.64	215.12	215.12	215.12

表中  $\Sigma F_I$  是原子分布在  $8(i) + 4(h) + 2(b)$  的结构振幅,而  $\Sigma F_{II}$  是原子分布在  $8(i) + 4(h) + 2(d)$  的结构振幅。 $F_{obs.}$  是结构振幅的实验值。这里温度因子略而不计。

显而易见,只能是第二种组合,即 Ga 原子在  $8(i) + 2(d)$  位置上,而 V 原子在  $4(h)$  位置上,计算结果才能与实验结果相符。

## 五、原子参数

8(*i*) 等效位置处于  $z = 0$  平面上, 其坐标为

$$(x_i, y_i); \left(\frac{1}{2} + x_i, \frac{1}{2} - y_i\right);$$

$$(\bar{y}_i, x_i); \left(\frac{1}{2} + y_i, \frac{1}{2} + x_i\right);$$

$$(\bar{x}_i, \bar{y}_i); \left(\frac{1}{2} - x_i, \frac{1}{2} + y_i\right);$$

$$(y_i, \bar{x}_i); \left(\frac{1}{2} - y_i, \frac{1}{2} - x_i\right).$$

这八个位置可分成两组, 每组的四个位置各处在一个正方形的角上. 每一组可由另一组经{220}平面上的镜面反射所产生.

我们可设想四个半径为  $r$  的球体互切, 其球心在平面上组成一正方形; 更设想这个正方形环绕着中心旋转, 使球体与镜面相切; 那末由镜面所产生的四个球体的中心亦必在同一平面上组成另一正方形. 设镜面切点离{110}平面的距离为  $S$ , 则

$$S = \sqrt{2r^2 - \left(\frac{a}{2\sqrt{2}} - r\right)^2}.$$

由此可知, 镜面上切点的位置是原子半径  $r$  的函数, 这是从密堆积的观点出发所可能得到的第一个条件.

另一个条件是 2(*d*) 等效位置所提供的. 2(*d*) 和 8(*i*) 位于同一平面, 其坐标为

$$\left(0, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0\right).$$

如果 2(*d*) 的球体和 8(*i*) 的球体相切, 那末

$$S = \frac{a}{2\sqrt{2}} - r\sqrt{3}.$$

从这两个方程可求得  $r = 1.378 \text{ \AA}$ ,  $S = 0.778 \text{ \AA}$ . 值得注意, 这里由密堆积的观念所求得的原子半径和我们开始所假定的原子半径  $1.35 \text{ \AA}$  相差无几.

由  $S$  的值, 求得 8(*i*) 等效位置参数的理想值如下:

$$x_i = 0.0797, \quad y_i = 0.2026.$$

V 原子处在  $z = 1/2$  平面的 4(*h*) 等效位置上, 其坐标为

$$\left(x_h, \frac{1}{2} + x_h\right); \left(\frac{1}{2} + x_h, \bar{x}_h\right);$$

$$\left(\bar{x}_h, \frac{1}{2} - x_h\right); \left(\frac{1}{2} - x_h, x_h\right).$$

这是位于{220}镜面上的一组特殊位置. 在  $z = 0$  平面, Ga 原子形成四个等边五边形, 但并不是正五边形. 很明显, V 原子应该处在和五边形中心空位相对的上部, 也就是说, 应该处在一对 (*i*) 位置和一个 (*d*) 位置所形成的等腰三角形的形心上面. 照这样计算出来的 4(*h*) 等效位置参数的理想值为



$$x_h = 0.1748.$$

我們根据这些理想位置計算了結構振幅  $F_{calc.}$ . 計算时原子散射因数  $f$  作了色散校正<sup>[3]</sup>. 因为晶胞內有 9.46 个 Ga 原子和 4.54 个 V 原子, 所以在  $8(i)$  及  $2(d)$  位置上的原子散射因数, 均按 94.6% Ga 和 5.4% V 計算, 即假定有 0.54 个 V 原子統計地替代了 Ga 原子.

結構振幅的观察值  $F_{obs.}$  是从观察強度  $I_{obs.}$  获得的:

$$F_{obs.} = \sqrt{I_{obs.}/pA\Phi},$$

这里  $p$  是多重性因子;  $A$  是吸收因子; 依照 Bradley<sup>[4]</sup> 的方法, 由实验測定 ( $\mu r = 37$ ),  $\Phi$  是洛伦兹、偏振因子.

如果这些理想参数符合实际情况, 那末当把  $\log(F_{calc.}/F_{obs.})$  对  $\sin^2\theta/\lambda^2$  标繪时, 我們应该获得一直綫, 但結果, 点的分布却并不理想. 因此, 我們在理想参数的基础上进行了修正, 最后获得

$$x_i = 0.070, y_i = 0.210, x_h = 0.180.$$

图 1 是  $\log(F_{calc.}/F_{obs.})$  对  $\sin^2\theta/\lambda^2$  的标繪图. 实圈表示依照理想参数計算的結果, 空圈表示参数修正后的結果. 很明显地看到, 空圈分布在一条直綫上.

我們从这条直綫直接求得温度因子的  $B$  值,  $B = 1.6 (f = f_0 e^{-B \sin^2\theta/\lambda^2})$ , 并求得观察強度与計算強度之間的比例常数  $K$ . 表 1 的計算強度  $I_{calc.}$  是經過温度因子校正, 同时并利用比例常数  $K$  而轉換成可与观察強度比較的数值的. 可以看到, 二者的符合是滿意的.

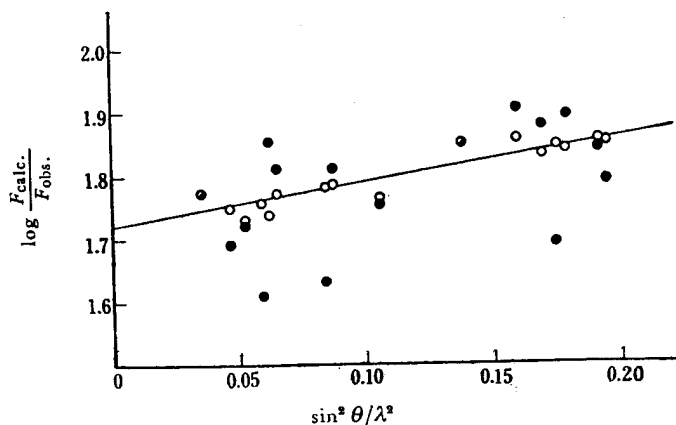


图 1

## 六、討 論

图 2 是  $V_2Ga_5$  結構沿四重軸的投影图. 图中白圈代表 Ga 原子, 影綫圈代表 V 原子, 10 个 Ga 原子全部分布在  $z = 0$  的平面, 4 个 V 原子則分布在  $z = 1/2$  的平面, 形成了一层 Ga、一层 V 的結構.  $V_2Ga_5$  和  $Mn_2Hg_5$ <sup>[5]</sup> 是同型結構.

原子間距与配位数如下:

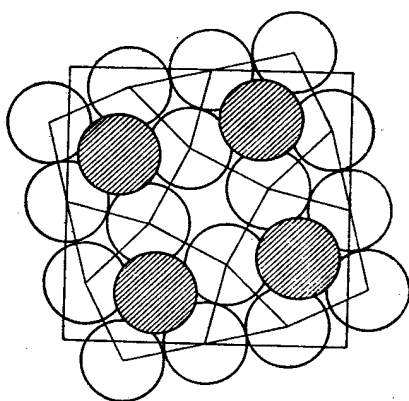


图 2

$$\begin{array}{l}
 V(h) \left\{ \begin{array}{l} 8Ga(i) \left\{ \begin{array}{l} 4Ga \ 2.63 \text{ \AA} \\ 4Ga \ 2.79 \text{ \AA} \end{array} \right. \\ 2Ga(d) \ 2.65 \text{ \AA} \\ 2V(h) \ 2.69 \text{ \AA}; \end{array} \right. \\
 Ga(d) \left\{ \begin{array}{l} 4Ga(i) \ 2.67 \text{ \AA} \\ 4V(h) \ 2.65 \text{ \AA} \\ 2Ga(d) \ 2.69 \text{ \AA}; \end{array} \right. \\
 Ga(i) \left\{ \begin{array}{l} 4V(h) \left\{ \begin{array}{l} 2V \ 2.63 \text{ \AA} \\ 2V \ 2.79 \text{ \AA} \end{array} \right. \\ 5Ga(i) \left\{ \begin{array}{l} 2Ga \ 2.69 \text{ \AA} \\ 2Ga \ 2.80 \text{ \AA} \\ 1Ga \ 2.79 \text{ \AA} \end{array} \right. \\ 1Ga(d) \ 2.67 \text{ \AA}. \end{array} \right.
 \end{array}$$

从这里可以看出：无论同种原子间距（Ga-Ga, V-V）或异种原子间距（Ga-V）均接近于纯金属原子半径之和。这个金属互化物的形成并不使同种原子间距加大及异种原子间距减小。这说明，不同原子间的相互作用力是很小的。如果用原子半径（Ga, V的原子半径均取为  $1.35 \text{ \AA}$ ）来计算堆积系数，那末这个结构的堆积系数  $k = 0.6693$ ，非常接近于体心立方的堆积系数  $k = 0.6801$ 。

从原子间距与堆积系数看来， $V_2Ga_5$  的晶体结构主要取决于原子大小因素。

值得注意，由于受  $c$  轴长度的特殊性所规定，我们主要只依据密堆积的观念就基本上确定了原子分布及其参数。

在讨论空间群时曾经指出， $V_2Ga_5$  的可能空间群有三。分析的结果表明，上面所选择的空 间 群  $D_{2h}^3$  是正确的，但这并不排斥其他二种空间群  $D_{2d}^2$  或  $C_{2v}^2$  的可能。如果  $V_2Ga_5$  属于空间群  $D_{2d}^2$  或  $C_{2v}^2$  的话，而 Ga 原子所在的位置  $z \sim 0$ ，V 原子所在的位置  $z \sim 1/2$ ，那末 Ga 原子所构成的平面就可能略带折棚了。正由于这个结构受  $c$  轴长度的特殊性所规定，我们无法获得高  $l$  值的衍射线，也就是在实验上无法判断三种空间群所产生的区别。

在本工作行将结束的时候，我们注意到，Van Vacht<sup>[6]</sup> 等关于 V-Ga 合金的简报。他们测量了这个晶体的点阵常数，并指出了可能的空间群。虽则他们所测得的点阵常数和我们的数值略有不同，但他们的工作进一步证实了这个结构的正确性。

本工作的化学分析是由张贛南、李振忠二同志担任的；刘世祥、李祥华、王晓堂等同志参加了合金的配制工作，特此表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Matthias, B. T., Wood, E. A., Corenzwit, E., Bala, V. B., *Phys. Chem. Solids*, 1 (1956), 188.
- [2] Wood, E. A., Compton, V. B., Matthias, B. T., Corenzwit, E., *Acta Cryst.*, 11 (1958), 604.
- [3] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III, p. 214 (1962).
- [4] Bradley, A. J., *Proc. Phys. Soc.*, 47 (1935), 879.
- [5] De Wet, J. F., *Acta Cryst.*, 14 (1961), 733.
- [6] Van Vacht, J. H. N., Bruning, H. A. C. M. and Donkersloot, H. C., *Phys. Letters*, 7 (1963), 297.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF  $V_2Ga_5$ 

LU HSUEH-SHAN (S. S. LU) LIANG CHING-KWEI  
(Academia Sinica)

## ABSTRACT

The crystal structure of  $V_2Ga_5$  has been determined by the method of X-ray diffraction from single crystal oscillation photographs and Debye-Scherrer photographs. The homogeneity range of this phase in the V-Ga system extends approximately from  $VGa_2$  to  $V_2Ga_5$ .

The crystal belongs to the tetragonal system, the lattice spacings at 18°C being  $a = 8.9540 \text{ \AA}$  and  $c = 2.6892 \text{ \AA}$ . There are two formula units per unit cell. The space group is  $D_{4h}^2 - P4/mbm$ . The four V atoms are situated at the  $4(h)$  positions, while the ten Ga atoms are situated at the  $8(i)$  and  $2(d)$  positions, with  $x_h = 0.180$ ,  $x_i = 0.070$ , and  $y_i = 0.210$ .